



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

①2 Off nl gungsschrift
①0 DE 198 49 082 A 1

⑤1 Int. Cl. 7:
F 01 N 3/20
F 01 N 9/00

②1 Aktenzeichen: 198 49 082.8
②2 Anmeldetag: 24. 10. 1998
④3 Offenlegungstag: 10. 2. 2000

19270 U.S. PTO
10/767395
012804

DE 198 49 082 A 1

⑥0 Innere Priorität:
198 35 808. 3 07. 08. 1998

⑦1 Anmelder:
Volkswagen AG, 38440 Wolfsburg, DE

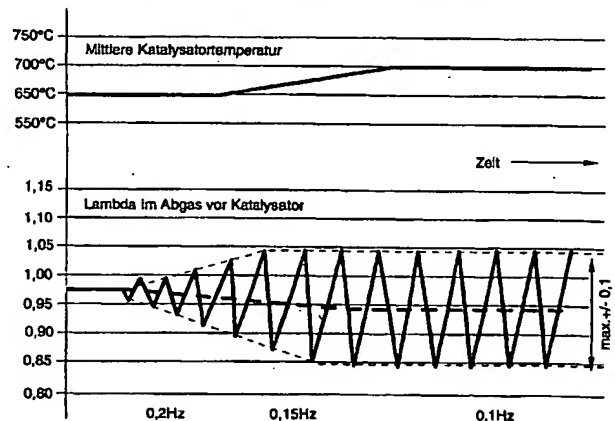
⑦2 Erfinder:
Pott, Ekkehard, 38518 Gifhorn, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:
DE 195 22 165 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren zur temperatur- und lambdaabhängigen De-Sulfatierung eines NOx-Speicherkatalysators

⑤7 Es wird ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten NOx-Speichers oder NOx-Speicherkatalysators beschrieben, bei dem der Lambda-Wert nach Einstellung einer vorbestimmten relativ niedrigen De-Sulfatierungstemperatur von etwa 600°C zunächst für eine bestimmte Zeitspanne auf einen konstanten Wert von etwa 0,98 abgesenkt wird. Anschließend läßt man den Lambda-Wert um einen mittleren Lambda-Wert schwingen, der ausgehend von dem zunächst eingestellten Ausgangswert als Funktion der Zeit auf etwa 0,93-0,95 abgesenkt wird. Hierbei wird die Schwingungsamplitude vorzugsweise bis zu einem Maximalwert von 0,1 erhöht, während gleichzeitig die Schwingungsfrequenz von etwa 0,2 Hz auf etwa 0,1 Hz verringert wird. Zur Steigerung der De-Sulfatierungsgeschwindigkeit wird zudem die mittlere Katalysatortemperatur als Funktion der Zeit auf etwa 700-720°C erhöht. Die angegebenen Verfahrensparameter werden hierbei in Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Katalysatorsystem stets so gewählt, daß der eingelagerte Schwefel bei Unterdrückung der unerwünschten Schwefelwasserstoffemission im wesentlichen in Form von Schwefeldioxid freigesetzt wird und sich möglichst kurze De-Sulfatierungszeiten ergeben. Die Veränderung der Parameter kann sowohl mit einer gewissen zeitlichen Abhängigkeit voneinander als auch zeitlich voneinander entkoppelt erfolgen.



DE 198 49 082 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO_x -Speichers oder NO_x -Speicherkatalysators gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

NO_x -Speicherkatalysatoren dienen zur Speicherung von NO_x bei magerbetriebenen Brennkraftmaschinen. Bei Verwendung von schwefelhaltigen Kraftstoffen werden an den katalytisch wirksamen Oberflächen jedoch stets auch stabile Sulfate gebildet, die zu einer schleichenden Vergiftung des Katalysators führen und dessen NO_x -Einlagerungsfähigkeit allmählich verringern. Im Unterschied zu einer Bleivergiftung bei 3-Wege-Katalysatoren ist eine solche Sulfatvergiftung eines NO_x -Speicherkatalysators jedoch vollständig oder zumindest überwiegend reversibel, sofern hinreichend hohe Katalysatortemperaturen von mehr als etwa 550°C und ein hinreichend hohes Schadstoffangebot bei geringem Restsauerstoffgehalt vorliegen.

Bei NO_x -Speicherkatalysatoren wird daher in der Praxis durch Einstellung einer geeigneten De-Sulfatierungstemperatur und Absenkung des Sauerstoffgehaltes, d. h. Verringerung des Lambda-Wertes, in periodischen Abständen eine Entschwefelung oder De-Sulfatierung durchgeführt. Der Lambda-Wert liegt hierbei üblicherweise unter 1,05 und vorzugsweise sogar unter 1, d. h. im fetten Betriebsbereich der Brennkraftmaschine, da eine De-Sulfatierung bei höheren Lambda-Werten mit einer zu geringeren Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen würde, was mit unerwünscht hohen De-Sulfatierungszeiten verbunden wäre.

Bei einer De-Sulfatierung von NO_x -Speicherkatalysatoren wird der eingelagerte Schwefel im wesentlichen in Form von SO_2 und H_2S freigesetzt, wobei in geringen Mengen auch noch weitere schwefelhaltige Moleküle gebildet werden. Mit fetterem Abgas, d. h. mit Absinken des Lambda-Wertes, nimmt die Entschwefelungsgeschwindigkeit zwar zu, es wird aber zunehmend weniger SO_2 und mehr H_2S erzeugt dessen Bildung wegen der auftretenden Geruchsbelästigung unerwünscht ist. Zur Vermeidung einer solchen Geruchsbelästigung erfolgt die De-Sulfatierung von NO_x -Speicherkatalysatoren im Stand der Technik bei Lambda-Werten von mehr als etwa 0,98, da das H_2S dann nur noch in vernachlässigbar geringen Mengen gebildet wird. Dieser Vorteil ist allerdings mit nach wie vor noch recht langen De-Sulfatierungszeiten und damit wiederum mit einem entsprechend hohen Verbrauch verbunden.

Zur Verringerung der De-Sulfatierungszeit wird in der deutschen Patentanmeldung 19827 195.6 daher eine zyklische Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,98 vorgeschlagen, die zeitlich jeweils so kurz bemessen ist, daß die unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung weitgehend unterdrückt wird. Dieses Verfahren basiert auf der Erkenntnis, daß ein Teil des im Katalysator eingelagerten Schwefels bei einer Absenkung des Lambda-Wertes auf weniger als 0,98 zunächst beschleunigt in Form eines charakteristischen SO_2 -Emissionspeaks freigesetzt wird, während die Schwefelwasserstoffbildung erst mit einer gewissen Zeitverzögerung einsetzt insgesamt deutlich langsamer abläuft und sich über einen längeren Zeitraum erstreckt als die SO_2 -Bildung. Durch rechtzeitige Erhöhung des Lambda-Wertes läßt sich somit die unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung bei gleichzeitiger Beschleunigung der SO_2 -Bildung weitgehend unterdrücken.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Schaffung eines verbesserten De-Sulfatierungsverfahrens, das im Vergleich zu diesem, dem Oberbegriff des vorliegenden Anspruchs 1 zugrunde liegenden Verfahrens eine noch schnellere Regeneration eines mit Schwefel beladenen NO_x -

Speicherkatalysators bei gleichzeitiger Unterdrückung der unerwünschten Schwefelwasserstoffbildung ermöglicht. Das gesuchte Verfahren soll hierbei insbesondere durch eine möglichst schnelle Freisetzung der letzten 20% des eingelagerten Schwefels gekennzeichnet sein, die üblicherweise nur mit einer relativ geringen Regenerationsgeschwindigkeit erfolgt, da nicht mehr die oberflächennahen Bereiche im Washcoat sondern die inneren Zonen gereinigt werden müssen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Lambda-Wert vor Beginn der zyklischen Betriebsweise zunächst für eine bestimmte Zeitspanne auf einen konstanten Wert $\lambda < 1$ eingestellt wird, die in Abhängigkeit von der gewählten De-Sulfatierungstemperatur und dem eingestellten Lambda-Wert zeitlich so kurz bemessen ist, daß eine Emission von Schwefelwasserstoff im wesentlichen unterbleibt. Bevorzugte Zeitspannen liegen hierbei zwischen 5 und 50 s, wobei sich der Bereich von 5–20 s für die Praxis als besonders vorteilhaft erweist. Der eingestellte Lambda-Wert liegt hierbei vorzugsweise zwischen etwa 0,95 und 1, insbesondere jedoch im Bereich von etwa 0,98. Bei diesen Verfahrensbedingungen werden zunächst etwa 50% des eingelagerten Schwefels bei Unterdrückung der unerwünschten Schwefelwasserstoffemission in Form von Schwefeldioxid freigesetzt, so daß bei der anschließenden zyklischen Betriebsweise nur noch der verbleibende Rest freigesetzt werden muß, die damit entsprechend schneller verläuft.

Während der anschließenden zyklischen Betriebsweise läßt man den Lambda-Wert vorzugsweise um einen mittleren Lambda-Wert schwingen, der ausgehend von dem zunächst eingestellten konstanten Lambda-Wert als Funktion der Zeit abgesenkt wird. Die Absenkung kann hierbei entweder durchgehend bis zum Ende des De-Sulfatierungsvorgangs erfolgen oder aber nur bis zu einem bestimmten Minimalwert, der anschließend bis zum Erreichen des gewünschten De-Sulfatierungsgrades beibehalten wird. Zudem kann die Absenkung auch erst nach einer gewissen Zeitverzögerung einsetzen. Die Absenkungsgeschwindigkeiten liegen vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,2 pro Minute, wobei sich der Bereich von 0,03–0,07 pro Minute als besonders vorteilhaft erweist. Die Untergrenze für die Absenkung des mittleren Lambda-Wertes liegt vorzugsweise zwischen 0,90 und 0,96, insbesondere jedoch zwischen 0,93 und 0,95.

Bei der zeitlichen Veränderung des Lambda-Wertes wird die Schwingungs- oder Wobbleamplitude vorzugsweise als Funktion der Zeit erhöht. Auch hierbei kann die Erhöhung wieder durchgehend bis zum Ende des De-Sulfatierungsvorgangs erfolgen oder aber nur bis zum Erreichen eines bestimmten Maximalwertes, der dann bis zur Beendigung des De-Sulfatierungsvorgangs beibehalten wird. Der Betrag der maximalen Schwingungsamplitude ist hierbei vorzugsweise kleiner als etwa 0,1.

Die Schwingungs- oder Wobblefrequenz liegt vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,5 Hz, wobei sich der Bereich um 0,1–0,2 Hz als besonders günstig erweist. Die anfänglich gewählte Frequenz wird während des De-Sulfatierungsvorgangs vorzugsweise mit 0,05–0,5 Hz pro Minute verringert, wobei bevorzugt Werte zwischen 0,05 und 0,2 Hz verwendet werden. Die Verringerung der Frequenz kann entweder durchgehend bis zum Ende des De-Sulfatierungsvorgangs erfolgen oder aber nur bis zum Erreichen eines vorgegebenen Minimalwertes, der dann für die Dauer des De-Sulfatierungsvorgangs beibehalten wird. Zudem kann auch die Frequenzänderung zunächst mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung ersetzen.

Die angegebenen Verfahrensparameter bei der zyklischen Betriebsweise werden vorzugsweise so gewählt, daß nach

5–50 s ein Mindest-Zeitanteil im Mageren von 5–50%, insbesondere jedoch von 10–20%, erreicht ist. Als besonders günstig erweist es sich hierbei, wenn dieser Mindest-Zeitanteil im Mageren bereits nach 10–20 s erreicht ist.

Da die Schwefelwasserstoffbildung bei niedrigen De-Sulfatierungstemperaturen nur relativ träge erfolgt, werden zu Beginn eines De-Sulfatierungsvorgangs vorzugsweise relativ niedrige mittlere Katalysatortemperaturen oder De-Sulfatierungstemperaturen zwischen 580°C und 620°C eingestellt, wobei sich ein Wert von etwa 600°C als besonders günstig erweist. Zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Beschleunigung des Regenerationsvorgangs wird die mittlere Katalysatortemperatur während des De-Sulfatierungsvorgangs dann vorzugsweise als Funktion der Zeit erhöht, wobei die erreichten Endtemperaturen vorzugsweise im Bereich zwischen etwa 680°C und etwa 760°C, insbesondere jedoch zwischen etwa 700°C und 720°C liegen. Ein besonders günstiges De-Sulfatierungsverhalten ergibt sich bei einer Endtemperatur von etwa 700°C. Die Änderungsgeschwindigkeit der Temperatur beträgt hierbei vorzugsweise etwa 20–200°C pro Minute, insbesondere jedoch 50–100°C pro Minute, wobei die Änderung auch so erfolgen kann, daß die mittlere Katalysatortemperatur zu Beginn und/oder am Ende eines De-Sulfatierungsvorgangs jeweils für eine bestimmte Zeitspanne konstant gehalten wird. Der optimale Temperaturverlauf und die zugehörige Einstellung der übrigen Verfahrensparameter ist hierbei abhängig vom Speichermaterial und vom Washcoat, der Trägersubstanz, dem Katalysatorvolumen und der Katalysatorlage, der gespeicherten Schwefelmasse oder der Schwefelbeladung zu Beginn der De-Sulfatierung, der O₂-Speicherfähigkeit und dem Schadstoff-Sauerstoff-Verhältnis.

Die zeitliche Veränderung der Katalysatortemperatur, der Schwingungsamplitude, der Schwingungsfrequenz und des zugehörigen mittleren Lambda-Wertes kann hierbei linear, degressiv, progressiv oder in freier Form erfolgen, wozu beispielsweise auch gewisse Unstetigkeiten gehören können. Da eine gegenseitige Abhängigkeit dieser Veränderungen prinzipiell nicht erforderlich ist, können sie sowohl mit einer gewissen zeitlichen Abhängigkeit voneinander als auch zeitlich voneinander entkoppelt erfolgen. Die angegebenen Verfahrensparameter werden aber stets so gewählt, daß der eingelagerte Schwefel im wesentlichen in Form von SO₂ freigesetzt und die Bildung von Schwefelwasserstoff oder sonstiger Nebenprodukte weitgehend unterdrückt wird.

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich nicht nur aus den zugehörigen Ansprüchen – für sich und/oder in Kombination – sondern auch aus der nachfolgenden ausführlichen Beschreibung eines in der zugehörigen Fig. 1 dargestellten speziellen Ausführungsbeispiels.

Fig. 1 zeigt für einen erfindungsgemäßen De-Sulfatierungsvorgang den Verlauf der mittleren Katalysatortemperatur und des Lambda-Wertes als Funktion der Zeit.

Bei dem dargestellten Ausführungsbeispiel wird der Lambda-Wert aus dem mageren Betriebsbereich zunächst für etwa 12,5 s auf einen konstanten Wert von 0,98 abgesenkt. Gleichzeitig wird die mittlere Katalysatortemperatur auf einen relativ niedrigen Wert von 600°C eingestellt, so daß zunächst ein bestimmter Bruchteil des eingelagerten Schwefels in Form von Schwefeldioxid emittiert wird, während die unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung und die Bildung sonstiger Nebenprodukte weitgehend unterdrückt wird.

Anschließend läßt man den Lambda-Wert periodisch um einen mittleren Lambda-Wert schwingen, der ausgehend von dem zunächst eingestellten Lambda-Wert von 0,98 mit zunehmender De-Sulfatierungsdauer allmählich auf einen

Wert von 0,94 abgesenkt wird, wobei die Absenkungsgeschwindigkeit etwa 0,035 pro Minute beträgt. Der genannte Lambda-Wert wird nach etwa 80 s erreicht und dann bis zum Ende des De-Sulfatierungsvorgangs, d. h. bis zum Erreichen eines gewünschten Regenerationsgrades beibehalten.

Die Schwingungs- oder Wobbleamplitude wird während der zyklischen Betriebsweise allmählich bis zu einem Maximalwert von $\pm 0,1$ erhöht, der nach etwa 70 s erreicht ist und bis zum Ende des De-Sulfatierungsvorgangs beibehalten wird. Gleichzeitig wird die Schwingungs- oder Wobblefrequenz von anfänglich 0,2 Hz allmählich auf einen Endwert von 0,1 Hz verringert, der etwa gleichzeitig mit dem Erreichen des minimalen mittleren Lambda-Wertes erreicht wird.

Zusätzlich hierzu wird zur Erhöhung der Regenerationsgeschwindigkeit die mittlere Katalysatortemperatur nach etwa 38 s mit einer Geschwindigkeit von etwa 110°C/min linear bis zum Erreichen eines Endwertes von etwa 700°C erhöht und dann für den Rest des De-Sulfatierungsvorgangs konstant gehalten.

Bei dieser Wahl der Verfahrensparameter wird der im Katalysator eingelagerte Schwefel nahezu vollständig in Form von Schwefeldioxid freigesetzt, während die unerwünschte Schwefelwasserstoffbildung und die Bildung sonstiger Nebenprodukte weitgehend unterdrückt wird. Aufgrund der starken Beschleunigung der De-Sulfatierungsgeschwindigkeit mit absinkendem Lambda-Wert und steigender mittlerer Katalysatortemperatur ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren hierbei zudem auch wesentlich kürzere De-Sulfatierungszeiten bis zum Erreichen eines gewünschten Entschwefelungsgrades, d. h. einer gewünschten katalytischen Aktivität, was wiederum mit einer entsprechenden Verbrauchsminderung verbunden ist. Im Vergleich zu einer De-Sulfatierung mit Beibehaltung der Anfangswerte für Lambda und die Temperatur lassen sich durch das erfindungsgemäße Verfahren um 10–50% kürzere De-Sulfatierungszeiten erreichen.

Wie bereits erwähnt wurde, richten sich die zur De-Sulfatierung eines vorgegebenen vergifteten NO_x-Speicherkatalysators verwendeten Verfahrensparameter nach den jeweils verwendeten Edelmetall- und Speichersubstanzen, der O₂-Speicherfähigkeit des Washcoats, dem Katalysatorvolumen, der Raumgeschwindigkeit, der Abgaszusammensetzung im Feten und Mageren und der mittleren Speicherkattemperatur, so daß die in dem Ausführungsbeispiel angegebenen Parameterwerte zur Erreichung eines optimalen Verfahrensablaufs in Abhängigkeit von dem jeweils verwendeten Katalysatorsystem innerhalb bestimmter Grenzen entsprechend angepaßt werden müssen. Entsprechende Parameterbereiche und bevorzugte zeitliche Abhängigkeiten der gewählten Werte sind beispielsweise den zugehörigen Unteransprüchen zu entnehmen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur De-Sulfatierung eines einer mager betriebenen Brennkraftmaschine nachgeschalteten NO_x-Speicherkatalysators durch Einstellen einer vorbestimmten De-Sulfatierungstemperatur und zyklisches Absenken des Lambda-Wertes auf weniger als 0,98, wobei die Absenkungsdauer zeitlich jeweils so kurz bemessen ist, daß eine Emission von Schwefelwasserstoff im wesentlichen unterbleibt, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lambda-Wert vor Beginn der zyklischen Betriebsweise zunächst für eine bestimmte Zeitspanne auf einen konstanten Wert $\lambda < 1$ eingestellt wird, die zeitlich ebenfalls so kurz bemessen ist, daß eine Emission von Schwefelwasserstoff im wesentlichen unterbleibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitspanne 5–50 s beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zeitspanne 5–20 s beträgt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zunächst eingestellte konstante Lambda-Wert zwischen 0,95 und 1 liegt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zunächst eingestellte konstante Lambda-Wert 0,98 beträgt.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Lambda-Wert während der zyklischen Betriebsweise um einen mittleren Lambda-Wert schwingt, der ausgehend von dem zunächst eingestellten konstanten Lambda-Wert als Funktion der Zeit abgesenkt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Wert auf einen Wert zwischen 0,90 und 0,96 abgesenkt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Lambda-Wert auf einen Wert zwischen 0,93 und 0,95 abgesenkt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungsgeschwindigkeit 0,01–0,2 pro Minute beträgt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Absenkungsgeschwindigkeit 0,03–0,07 pro Minute beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Lambda-Wert nach Erreichen eines ersten Minimalwertes zeitlich konstant gehalten wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsamplitude als Funktion der Zeit erhöht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsamplitude nach Erreichen eines Maximalwertes zeitlich konstant gehalten wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsamplitude $\leq \pm 1$ ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz 0,05–0,5 Hz beträgt.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz 0,1–0,2 Hz beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz als Funktion der Zeit verringert wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz von 0,2 Hz auf 0,1 Hz verringert wird.
19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz mit 0,01–0,5 Hz pro Minute verringert wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz mit 0,05–0,2 Hz pro Minute verringert wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwingungsfrequenz nach Erreichen eines zweiten Minimalwertes zeitlich konstant gehalten wird.
22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach 5–50 s ein Mindest-Zeitanteil im Mageren von 5–50% erreicht ist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß der angegebene Mindest-Zeitanteil im Mageren nach 10–20 s erreicht ist.
24. Verfahren nach Anspruch 22 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Mindest-Zeitanteil im Mageren 10–20% beträgt.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingestellte De-Sulfatierungstemperatur zwischen 580°C und 620°C liegt.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die eingestellte De-Sulfatierungstemperatur 600°C beträgt.
27. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die eingestellte De-Sulfatierungstemperatur als Funktion der Zeit erhöht wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierungstemperatur auf 680–760°C erhöht wird.
29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierungstemperatur auf 700–720°C erhöht wird.
30. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierungstemperatur mit 20–200°C/min erhöht wird.
31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierungstemperatur mit 50–100°C/min erhöht wird.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß die De-Sulfatierungstemperatur zu Beginn und/oder am Ende eines De-Sulfatierungsvorgangs für eine bestimmte Zeitspanne konstant gehalten wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

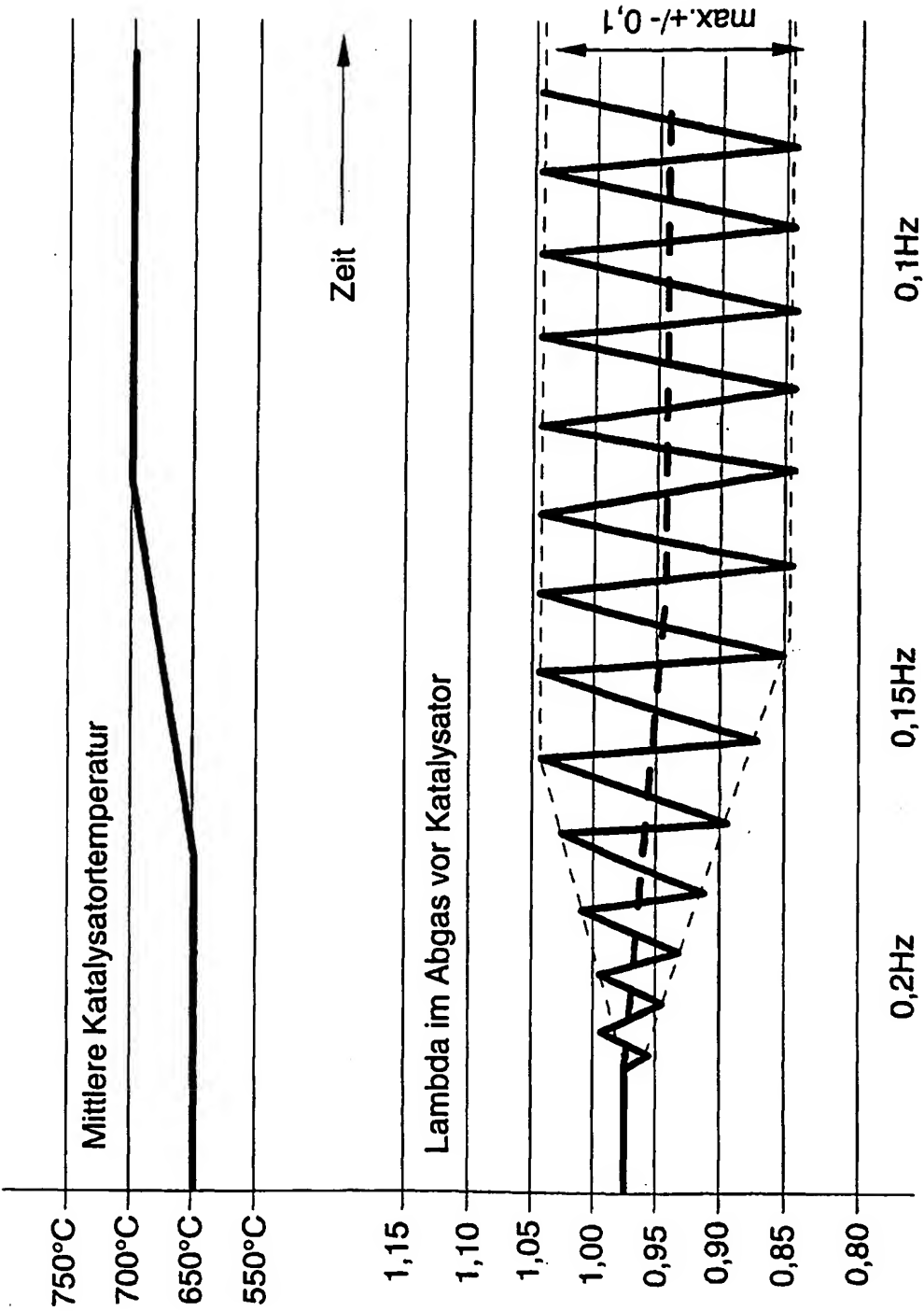


FIG. 1

**METHOD FOR THE TEMPERATURE- AND LAMBDA DEPENDENT
DESULFATIZATION OF AN NO_x STORAGE CATALYST**

A method for the desulfatization of an NO_x storage or an NO_x storage catalyst mounted behind a lean-operated combustion engine is described, in which after setting a predetermined, relatively low desulfatization temperature of approx. 600°C, the lambda value is initially reduced for a certain period of time to a constant value of approx. 0.98. Then the lambda value is vacillated around a medium lambda value which, starting from the set initial value, is reduced to approx. 0.93 - 0.95 as a function of the time. Preferably, the vacillation amplitude is increased to a maximum value of 0.01, while the vacillation frequency is simultaneously reduced from approx. 0.2 Hz to approx. 0.1 Hz. Furthermore, in order to increase the desulfatization speed, the medium catalyst temperature is increased to approx. 700-720°C as a function of the time. The mentioned process parameters are chosen as a function of the respective catalyst system used in such a way that upon suppression of the undesired hydrogen sulfide emission the sulfur inclusions are essentially released in the form of hydrogen dioxide, and the shortest possible desulfatization times are obtained. The parameters can be varied both with and without a certain time correlation to one another.

DESCRIPTION

The present invention concerns a method for the desulfatization of an N0x storage or an N0x storage catalyst mounted behind an internal combustion engine according to the generic terms of claim 1.

N0x storage catalysts are used to store the N0x during the engine's lean operation. When using sulfur-containing fuels, also stable sulfates form on the catalytically active surfaces, leading to a gradual poisoning of the catalyst and a gradual reduction of its N0x inclusion capacity. Differently from lead poisoning in 3-way catalysts, the sulfate poisoning of an N0x catalyst is completely or at least for the most part reversible as long as sufficiently high catalyst temperatures in excess of approx. 550°C and a sufficiently high amount of toxic substances are present with low residual oxygen content.

In practice, a periodical de-poisoning or desulfurization is carried out in N0x storage catalysts by setting an appropriate desulfatization temperature and reducing the oxygen content, i.e. reducing the lambda value. Normally, the lambda value is below 1.05 and preferably less than 1, i.e., in the engine's rich atmosphere, since a desulfatization at higher lambda values occurs at too low a reaction speed, which would be connected with undesirably high desulfatization times.

During the desulfatization of N0x storage catalysts, the deposited sulfur is released mainly in the form of SO₂ and H₂S, whereby small quantities of additional sulfurous molecules are also formed. With a rich exhaust gas, i.e. at reduced lambda value, the desulfatization speed increases. However, increasingly less SO₂ and more H₂S is produced, whose formation is undesirable because of its bad odor. To reduce

the emission of such an odor, according to the state-of-technology, the desulfatization of NO_x storage catalysts takes place at lambda values in excess of approx. 0.98, since then only negligible amounts of H₂S form. However, this advantage is connected with still very long desulfatization times and a correspondingly high fuel consumption.

In the German patent application 19827 195.6, a cyclical reduction of the lambda value to less than 0.98 is proposed in order to reduce the desulfatization time, which is so short that the undesired hydrogen sulfide formation is for the most part suppressed. This method is based on the knowledge that with the lowering of the lambda value to less than 0.98, a portion of the sulfur deposited in the catalyst is at first rather speedily released in the form of a characteristic SO₂ emission peak, while the hydrogen sulfide formation sets in with a certain time delay. It generally proceeds much more slowly and extends over a longer period of time than the SO₂ formation. Thus, the undesired hydrogen sulfide formation can for the most part be eliminated by appropriately raising the lambda value with simultaneous acceleration of the SO₂ formation.

The objective of the present invention is to provide an improved desulfatization method, which, compared to the method described in the generic terms of the present claim 1, allows an even faster regeneration of a sulfur-loaded storage catalyst while simultaneously inhibiting the undesired hydrogen sulfide formation. The method sought should be characterized in particular by as fast a release of the last 20% of the deposited sulfur, which tends to happen only at relatively low regeneration speeds since no longer the areas near the surface need to be purified in the wash coat but rather the inside areas.

According to the invention, this objective is achieved in that before the start of the cyclical operation, the lambda value is initially set for a certain period of time at a constant value of $\lambda < 1$ which, as a function of the chosen desulfatization temperature and the set lambda value must be so short that an emission of hydrogen sulfide is essentially eliminated. The preferred time periods range between 5 to 50 seconds, whereby 5 to 20 seconds have proven especially advantageous. Preferably the set lambda value ranges between approx. 0.95 and 1, in particular around 0.98. Under these operating conditions, approx. 50% of the deposited sulfur is released in the form of sulfur dioxide by eliminating the undesired hydrogen sulfide emission, so that in the subsequent cyclical operation only the residue must be released, which happens correspondingly faster.

During the next cyclical operation, the lambda value preferably vacillates around a medium value, which starting from the initially set constant lambda value is reduced as a function of time. The reduction can continue up to the end of the desulfatization process or until a determined minimum value is attained, which is then maintained till the desired degree of desulfatization has been reached. The reduction can also start after a specified time delay. The reduction speeds preferably range between 0.01 and 0.2 per minute, whereby the range between 0.03 and 0.07 is especially advantageous. The lower limit for the drop of the medium lambda value preferably ranges between 0.90 and 0.96, especially between 0.93 and 0.95.

With a change of the lambda value over the course of time, the vacillation- or wobble amplitude is preferably increased as a function of time. Again, the increase can continue till the end of the desulfatization process or until a predetermined maximum

value is reached, which is then maintained till the end of the desulfatization process. The magnitude of the maximum vacillation amplitude is preferably lower than approx. 0.1.

Preferably, the vacillation or wobble frequency ranges between 0.05 and 0.5 Hz whereby the range between 0.1 and 0.2 Hz proved especially advantageous. During the desulfatization process, the initially chosen frequency is reduced to 0.05-0.5 Hz per minute, whereby values between 0.05 and 0.5 Hz are preferred. The frequency can be reduced either continuously to the end of the desulfatization process or until a predetermined minimum value is reached, which is then maintained till the end of the desulfatization process. Additionally, the frequency change can initially occur with a given time delay.

The mentioned process parameters of the cyclical operation are preferably chosen so that after 5-50 seconds, a minimum of 5-50%, in particular 10-20%, are spent in lean operation. Especially advantageous is when this minimum period is attained already after 10-20 seconds.

Since the hydrogen sulfide formation at low desulfatization temperatures is relatively sluggish, at the start of a desulfatization process, preferably relatively low average catalyst temperatures or desulfatization temperatures between 580 and 620°C are used, whereby a value of approx. 600°C proved especially advantageous. To increase the reaction speed and to accelerate the regeneration process, during the desulfatization, the mean (average) catalyst temperature is increased preferably as a function of time, whereby the final temperature attained ideally ranges between approx. 700 and 720°C. An especially favorable desulfatization behavior is obtained at a final

temperature of approx. 700°C. However, the speed of the temperature change ideally ranges between 20-200°C per minute, in particular 50-100°C per minute, whereby the change can also occur in that the mean catalyst temperature at the beginning and/or the end of the desulfatization process is kept constant for a specified period of time. The optimal temperature curve and the corresponding setting of the other process parameters hereby depends on the storage material and on the wash coat, the carrier substance (material), the catalyst volume (size), and the catalyst position, the stored sulfur mass or sulfur load (charge) at the beginning of the desulfatization, the O₂ storage capacity, and the toxic-substance/oxygen ratio.

The change of the catalyst temperature over time, the vacillation amplitude, the vacillation frequency and the change of the corresponding mean lambda value can occur in a linear, degressive, progressive, or free-form manner, to which certain inconsistencies can likewise belong. Since, in principle, a mutual dependence of these changes is not required, they can occur with or without a certain time correlation. However, the mentioned process parameters are always chosen to ensure that the deposited sulfur is released mainly in the form of SO₂ and the formation of hydrogen sulfide or various byproducts is largely eliminated.

Additional characteristics and advantages of the present invention are gleaned not only from the corresponding claims--individually and/or in combination--but also from the following detailed description of a special implementation example shown in figure 1.

Figure 1 shows the curve of the mean catalyst temperature and of the lambda value for a desulfurization process according to the invention as a function of time.

In the depicted implementation example, the lambda value of the lean operating mode is reduced to a constant value of 0.98 for approx. 12.5 seconds. At the same time, the mean catalyst temperature is set to the relatively low value of 600°C, so that a certain portion of the deposited sulfur is released in the form of sulfur dioxide, while the undesirable hydrogen sulfide formation and the formation of various byproducts are for the most part suppressed.

Then the lambda value is periodically allowed to vacillate around the medium lambda value of 0.98, which, starting from the initially set lambda value of 0.98, is with increasing desulfatization duration gradually reduced to a value of 0.94, whereby the reduction speed is approx. 0.035 per minute. The mentioned lambda value is reached after approx. 80s seconds and then maintained till the end of the desulfatization process, i.e., until the desired degree of regeneration is reached.

During the cyclical operation, the vacillation- or wobble amplitude is gradually increased to a maximum value of ± 0.1 , reached after approx. 70 seconds and maintained till the end of the desulfatization. The vacillation- or wobble frequency is simultaneously reduced from the initial value of 0.2 Hz to a final value of 0.1 Hz, which is reached approximately at the same time as the lambda has reached its minimum medium value.

Furthermore, in order to increase the regeneration speed, after approx. 38 seconds, the mean (medium) catalyst temperature of a speed of approx. 110°C/minute is increased linearly until a final value of approx. 700°C is attained and is then kept constant for the rest of the desulfatization process.

With this selection of the process parameters, the sulfur stored in the catalyst is almost completely released in the form of sulfur dioxide, while the undesirable hydrogen sulfide formation and the formation of various byproducts are, for the most part, suppressed. Because of the high acceleration of the desulfatization speed with a decreasing lambda value and increasing mean catalyst temperature, compared to conventional methods, the method according to the invention also allows for considerably shorter desulfatization times until the desired detoxification, meaning catalytic activity, is attained, which, in turn, results in a corresponding fuel-consumption reduction. Compared to a desulfatization that maintains the initial lambda- and temperature values, 10-50% shorter desulfatization times are obtained with the method according to the invention.

As already mentioned, the process parameters used for the desulfatization of a given toxic NO_x storage catalyst are directed toward the precious metals and storage substances, the O₂ storage capacity of the wash coat, the catalyst volume, the spatial velocity, the exhaust-gas composition during the rich and lean operations, and the mean storage-catalyst temperature, so that the parameter values given in the implementation example for achieving an optimal process must be adapted to the catalyst system used within certain boundaries. The corresponding parameter ranges and preferred time correlations of the chosen values are provided, for example, by the respective subclaims.

PATENT CLAIMS

1. Method for the desulfatization of an NO_x storage catalyst mounted behind a lean-operated internal combustion engine by setting a predetermined desulfatization temperature and cyclical reduction of the lambda value to below 0.98, whereby the reduction duration is so short that the emission of hydrogen sulfide is largely suppressed, characterized in that before the beginning of the cyclical operation, the lambda value is kept at a constant value of $\lambda < 1$ for a specified period, which again is so short that the emission of hydrogen sulfide is, for the most part, eliminated.
2. Method as per claim 1, characterized in that the time period is 5-50 seconds.
3. Method as per claim 2, characterized in that the time period is 5-20 seconds.
4. Method as per any one of the above claims, characterized in that the initially set constant lambda value ranges between 0.95 and 1.
5. Method as per any one of the above claims, characterized in that the initially set constant lambda value is 0.98.
6. Method as per any one of the above claims, characterized in that during the cyclical operation, the lambda value vacillates around a medium value, which, starting from the initially set constant lambda value, is reduced as a function of time.
7. Method as per any one of the above claims characterized in that the medium value is reduced to a value between 0.90 and 0.96.
8. Method as per claim 7, characterized in that the mean lambda value is reduced to a value between 0.93 and 0.95.

9. Method as per any one of claims 6 to 8, characterized in that the reduction speed ranges between 0.01 and 0.2 per minute.
10. Method as per claim 9, characterized in that the reduction speed ranges between 0.03 and 0.07 per minute.
11. Method as per any one of claims 6 to 10, characterized in that, upon reaching a first minimum value, the medium lambda value is kept constant over the course of time.
12. Method as per any one of claims 6 to 11, characterized in that the vacillation amplitude is increased as a function of time.
13. Method as per claim 12, characterized in that, upon reaching a maximum value, the vacillation amplitude is kept constant over the course of time.
14. Method as per any one of claims 6 to 13, characterized in that the vacillation amplitude is $\leq \pm 1$.
15. Method as per any one of claims 6 to 14, characterized in that the vacillation frequency is 0.05-0.5 Hz.
16. Method as per claim 15, characterized in that the vacillation frequency is 0.1-0.2 Hz.
17. Method as per any one of claims 6 to 16, characterized in that the vacillation frequency is reduced as a function of time.
18. Method as per claim 17, characterized in that the vacillation frequency is reduced from 0.2 Hz to 0.1 Hz.
19. Method as per claims 17 or 18, characterized in that the vacillation frequency is reduced at 0.01 - 0.5 Hz per minute.

20. Method as per claim 19, characterized in that the vacillation frequency is reduced at 0.05 - 0.2 Hz per minute.
21. Method as per any one of claims 17 to 20, characterized in that, upon reaching a second minimum value, the vacillation frequency is kept constant over the course of time.
22. Method as per any one of the above claims, characterized in that a minimum time of 5-50% spent in lean operation is attained after 5-50 seconds.
23. Method as per claim 22, characterized in that the mentioned minimum time spent in lean operation is attained after 10-20 seconds.
24. Method as per claims 22 or 23, characterized in that the minimum time spent in lean operation is 10-20%.
25. Method as per any one of the above claims, characterized in that the desulfatization temperature is set between 580°C and 620°C.
26. Method as per claim 25, characterized in that the desulfatization temperature is set at 600°C.
27. Method as per any one of the above claims, characterized in that the desulfatization temperature is increased as a function of time.
28. Method as per claim 27, characterized in that the desulfatization temperature is increased to 680-760°C.
29. Method per claim 28, characterized in that the desulfatization temperature is increased to 700-720°C.
30. Method as per any one of claims 27 to 29, characterized in that desulfatization temperature is increased at 20-200°C/minute.

31. Method as per claim 30, characterized in that the desulfatization temperature is increased at 50-100°C/minute.
32. Method as per claims 27 to 31, characterized in that the desulfatization temperature is kept constant for a specified period of time at the start and/or at the end of the desulfatization process.